

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-34984

(43)公開日 平成5年(1993)2月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/097			
	9/08			
	9/087			
		7144-2H	G 0 3 G	9/ 08
		7144-2H		3 4 4
				3 7 4
			審査請求	未請求 請求項の数2(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-211340

(22)出願日 平成3年(1991)7月30日

(71)出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ
ノン株式会社内

(72)発明者 藤田 亮一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 トナー

(57)【要約】

【構成】 水系中で脂肪酸化合物を加水分解しながら疎水化処理した無機微粒子Aと、水系中でシリコンオイル又はシリコンワニスで疎水化処理するか或いは水系中でカップリング剤を加水分解しながら疎水化処理した無機微粒子Bとを含有することを特徴とするトナー。

【効果】 環境の変動に影響されず、長期にわたり、安定した画像濃度、高画質の画像を提供することができる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水系中で脂肪酸化合物を加水分解しながら疎水化処理した無機微粒子Aと、水系中でシリコンオイル又はシリコンワニスで疎水化処理するか或いは水系中でカップリング剤を加水分解しながら疎水化処理した無機微粒子Bとを含有することを特徴とするトナー。

【請求項2】 無機微粒子A及びBの粒径が0.01～0.2 μ mであり、疎水化度が20～80%であることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項3】 無機微粒子Aがトナーと逆極性に帯電する酸化チタン又はアルミナ微粒子であり、無機微粒子Bがトナーと同極性に帯電する酸化チタン微粒子であり、無機微粒子A、Bの粒径をそれぞれa、b μ m、鉄粉との摩擦帯電量をx、y μ c/gとした時、 $a \geq b$ 、 $x \geq 0 \geq y$ であることを特徴とする請求項1又は2記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電像を現像するための乾式電子写真用トナー、とりわけ画質を著しく向上させたカラートナーに関する。

【0002】

【従来の技術】静電手段によって光導電材料の表面に像を形成し現像することは従来周知である。

【0003】即ち米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像上にトナーと呼ばれる極く微細に粉碎された検電材料を付着させることによって静電潜像に相当するトナー像を形成する。

【0004】次いで必要に応じて紙の如き画像支持体表面にトナーを転写した後、加熱、加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものである。またトナー画像を転写する工程を有する場合には、通常残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0005】電気的潜像をトナーを用いて可視化する現像方法は、例えば、米国特許第2,221,776号明細書に記載されている粉末雲法、同第2,618,552号明細書に記載されているカスケード現像法、同第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、及び同第3,909,258号明細書に記載されている導電性磁性トナーを用いる方法などが知られている。

【0006】これらの現像法に適用されるトナーとしては一般には熱可塑性樹脂に着色剤を混合分散後、微粉化したものが用いられる。熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン系樹脂が最も一般的であるが、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂

2

等も用いられる。着色剤としてはカーボンブラックが最も広く使用され、また磁性トナーの場合は、酸化鉄系の黒色の磁性粉が多く用いられる。いわゆる二成分系現像剤を用いる方式の場合には、トナーは通常ガラスビーズ、鉄粉などのキャリア粒子と混合されて用いられる。

【0007】紙などの最終複写画像形成部材上のトナー像は、熱、圧力等により支持体上に永久的に定着される。従来より、この定着工程は熱によるものが多く採用されている。

【0008】またトナー画像を転写する工程を有する場合には、通常、感光体上の残余のトナーを除去するための工程が設けられる。

【0009】近年、複写機等においてモノカラー複写からフルカラー複写への展開が急速に進みつつあり、2色カラー複写機やフルカラー複写機の検討及び実用化も大きくなされている。例えば「電子写真学会誌」Vol.22, No.1(1983)や「電子写真学会誌」Vol.25, No.1, P52(1986)の如く色再現性、階調再現性の報告もある。

【0010】しかしテレビ、写真、カラー印刷物のように、実物と直ちに対比されることがなく、また、実物よりも美しく加工されたカラー画像を見なれた人々にとっては、現在実用化されているフルカラー電子写真画像は必ずしも満足しうるものとはなっていない。

【0011】フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナーを用いて全ての色の再現を行うものである。

【0012】その方法は、まず原稿からの光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィルターを通して光導電層上に静電潜像を形成させ、次いで現像、転写工程を経てトナーを支持体に保持させる。この工程を順次複数回行い、レジストレーションを合わせつつ、同一支持体上にトナーを重ね合わせた後、一回の定着によって最終のフルカラー画像を得る。

【0013】一般に現像剤がトナーとキャリアとからなるいわゆる二成分系の現像方式の場合において現像剤は、キャリアとの摩擦によってトナーを所要の帯電量及び帯電極性に帯電せしめ、静電引力を利用して静電像を現像するものであり、従って良好な可視画像を得るためには、主としてキャリアとの関係によって定まるトナーの摩擦帯電性が良好であることが必要である。

【0014】今日上記の様な問題に対してキャリアコア剤、キャリアコート剤の探索やコート量の最適化、或いはトナーに加える電荷制御剤、流動性付与剤の検討、さらには母体となるバインダーの改良などいずれも現像剤を構成するあらゆる材料において優れた摩擦帯電性を達成すべく多くの研究がなされている。

【0015】例えば帯電性微粒子の如き帯電補助剤をトナーに添加する技術として、特公昭52-32256号

公報、特開昭56-64352号公報には、トナーと逆極性の樹脂微粉末を、また特開昭61-160760号公報にはフッ素含有化合物をそれぞれ現像剤に添加し、安定した摩擦帯電性を得るという技術が提案されており今日でも多くの帯電補助剤の開発が行なわれている。

【0016】さらに上記の如き帯電補助剤を添加する手法としては色々工夫されている。例えばトナー粒子と帯電補助剤との静電力或いは、ファンデルワールス力等によりトナー粒子表面に付着せしめる手法が一般的であり、攪拌、混合機等が用いられる。しかしながら該手法においては均一に添加剤をトナー粒子表面に分散させることは容易ではなく、またトナー粒子に未付着で添加剤同志が凝集物となって、いわゆる遊離状態となった添加剤の存在を避けることは困難である。この傾向は、帯電補助剤の比電気抵抗が大きい程、粒径が細かい程顕著となってくる。この様な場合、現像剤としての性能に影響が出て来る。例えば、トナーの摩擦帯電量が不安定となり画像濃度が一定せず、またカブリの多い画像となる。

【0017】或いは連続コピー等を行うと帯電補助剤の含有量が変化し初期時の画像品質を保持することができない、などの欠点を有していた。

【0018】他の添加手法としては、トナーの製造時に結着樹脂や着色剤と共に、あらかじめ帯電補助剤を添加する手法がある。しかしながら、荷電制御剤の均一化が容易でないこと、また実質的に帯電性に寄与するのは、トナー粒子表面近傍のものであり、また粒子内部に存在する帯電補助剤や荷電制御剤は帯電性に寄与しないため、帯電補助剤の添加量や表面への分散量等のコントロールが容易ではない。またこの様な手法で得られたトナーにおいてもトナーの摩擦帯電量が不安定であり前述の如く現像剤特性を満足するものを容易に得ることはできないなど帯電補助剤を使用するだけでは十分満足な品質のものが得られていないのが実情である。

【0019】さらに近年、複写機の高精細、高画質化の要求が市場では高まっており、当該技術分野では、トナーの粒径を細かくして高画質カラー化を達成しようという試みがなされているが、粒径が細かくなると単位重量当りの表面積が増え、トナーの帯電電量が大きくなる傾向にあり、画像濃度薄や、耐久劣化が懸念されるところである。加えてトナーの帯電電量が大きいために、トナー同士の付着力が強く、流動性が低下し、トナー補給の安定性や補給トナーへのトリボ付与に問題が生じてくる。

【0020】また、カラートナーの場合は、磁性体や、カーボンブラック等の導電性物質を含まないので、帯電をリークする部分がなく一般に帯電電量が大きくなる傾向にある。この傾向は、特に帯電性能の高いポリエステル系バインダーを使用したときにより顕著である。

【0021】特にカラートナーにおいては、下記に示すような特性が強く望まれている。

(1) 定着したトナーは、光に対して乱反射して、色再現を妨げることをないように、トナー粒子の形が判別できないほどのほぼ完全溶解に近い状態となる必要がある。

(2) そのトナー層の下にある異なった色調のトナー層を妨げない透明性を有する着色トナーでなければならない。

(3) 構成する各トナーはバランスのとれた色相及び分光反射特性と十分な彩度を有しなければならない。

10 【0022】このような観点から多くの結着樹脂に関する検討がなされているが未だ上記の特性を全て満足するトナーは開発されていない。今日当該技術分野においてはポリエステル系の樹脂がカラー用結着樹脂として多く用いられているが、ポリエステル系樹脂からなるトナーは一般に温湿度の影響を受け易く、低湿下での帯電量過大、高湿下での帯電量不足といった問題が起こり、広範な環境においても安定した帯電量を有するカラートナーの開発が急務とされている。

【0023】

20 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決したカラートナーを提供することにある。

【0024】即ち本発明の目的は温湿度等の環境に左右されにくく、常に安定した摩擦帯電性を有するカラートナーを提供することにある。

【0025】本発明のさらなる目的は、カブリのない鮮明な画像特性を有し、且つ耐久安定性に優れたカラートナーを提供することにある。

【0026】

30 【課題を解決するための手段及び作用】本発明のトナーの特徴は、水系中で脂肪酸化合物を加水分解しながら疎水化処理した無機微粒子Aと、水系中でシリコンオイル又はシリコンワニスで疎水化処理するか或いは水系中でカップリング剤を加水分解しながら疎水化処理した無機微粒子Bとを含有することである。

40 【0027】本発明において、上記無機微粒子A及びBの粒径が0.01~0.2 μ m、疎水化度が20~80%であることが望ましく、さらに望ましくは、無機微粒子Aがトナーと逆極性に帯電する酸化チタン又はアルミナ微粒子であり、無機微粒子Bがトナーと同極性に帯電する酸化チタン微粒子であり、無機微粒子A、Bの粒径をそれぞれa、b μ m、鉄粉との摩擦帯電量をx、y μ c/gとした時、 $a \geq b$ 、 $x \geq 0 \geq y$ である。

【0028】本発明者らは、カラートナーの画像特性について鋭意検討した結果、特に水系中で疎水化処理をした2種の無機微粒子を含有させることが帯電の安定化、流動性付与の点で極めて有効であることを見出したのである。

50 【0029】これは一般に知られている流動向上剤としての疎水性シリカでは達成できなかったものである。

【0030】その理由としてはシリカ微粒子がそれ自身強いネガ帯電性であるのに対して、無機微粒子はほぼ中性の帯電性であることに起因する。従来より特開昭60-136755号等で疎水性酸化チタンを添加することが提案されているが、酸化チタン微粒子は本来表面活性がシリカに比べて小さく、疎水化は必ずしも十分に行われていなかった。また処理剤等を多量に使用したり、高粘性の処理剤等を使用した場合、疎水化度は確かに上がるものの、粒子同士の合一等が生じて流動性付与能が低下するなど、帯電の安定化と流動性付与の両立は必ずしも達成されていなかった。そのため上記例ではシリカとの併用が提案されている。

【0031】しかるに、本発明は水系中で酸化チタン微粒子或いはアルミナ微粒子等の無機微粒子を機械的に一次粒径となるように分散しながら表面処理するために、気相中で処理するより、粒子同士の合一が生じにくく、また処理による粒子間の帯電反発作用が働き、チタン微粒子はほぼ一次粒子の状態で表面処理されることがわかった。

【0032】本発明における無機微粒子A、Bは、流動性付与の点からその粒径は好ましくは0.01~0.2 μm、さらに好ましくは0.01~0.1 μmであり、保存性、チャージ変動による画像濃度変化防止の点から、疎水化度は好ましくは20~80%、さらに好ましくは30~70%である。

【0033】粒径が0.2 μmより大きいと流動性不良によるトナー帯電が不均一となり、結果として、トナー飛散、カブリ等が生じてしまう。また0.01 μmより小さいとトナー表面に埋め込まれやすくなり、トナー劣化が早く生じてしまい画像劣化が生じてしまう。この傾向は本発明に用いられるシャープメルト性のカラートナーにおいてより顕著である。

【0034】また、疎水化度が20%より小さいと特に高湿下での長期放置による帯電量低下が大きく、ハード側での帯電促進の機構が必要となり、装置の複雑化となり、また疎水化度が80%を超えると無機微粒子自身の帯電コントロールが難しくなり、結果として、特に低湿下でトナーがチャージアップしてしまう。

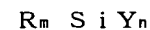
【0035】本発明に使用できる無機微粒子としては、それ自身帯電能の低いものであれば全て使用できるが、無機微粒子Aとしては、正帯電性に疎水化処理し易い酸化チタン微粒子或いはアルミナ微粒子が、無機微粒子Bとしては負帯電性に疎水化処理し易い酸化チタン微粒子が好ましく使用できる。その製造方法、結晶形態には特に制約はないが、酸化チタン微粒子としてはルチル型、アモルファス型が光安定性の点で望ましい。

【0036】本発明においては、水系中で無機微粒子を疎水化処理することに特徴があり、その際一次粒子に分散させるために機械的な力を加えているので、クロシラン類や、ジシラザン類のようにガスを副生するような

反応性に優れたカップリング剤を使用する必要もなく、さらにこれまで気相中では無機微粒子同志が合一して使用できなかった、高粘性の処理剤も使用できるようになり、疎水化の効果は絶大である。

【0037】本発明に使用できる処理剤としてはカップリング剤、オイル、ワニス、有機化合物等何でも良い。

【0038】本発明の無機微粒子Bの処理剤として好ましく使用されるカップリング剤としてはシランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられ、特に好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、一般式



R：アルコオキシ基

m：1~3の整数

Y：アルキル基

ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基を含む炭化水素基

n：1~3の整数

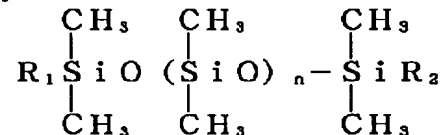
で表わされるものであり、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0039】その処理量は、チタン微粒子100重量部に対して、1~40重量部好ましくは3~30重量部である。

【0040】またシリコンオイルとしては、特に制約はないが、一般式

【0041】

【化1】

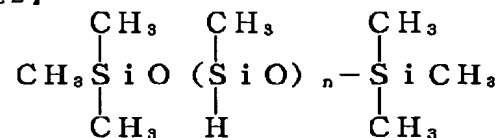


R₁, R₂ はCH₃ またはOH

で表わされるジメチルポリシロキサンタイプ、一般式

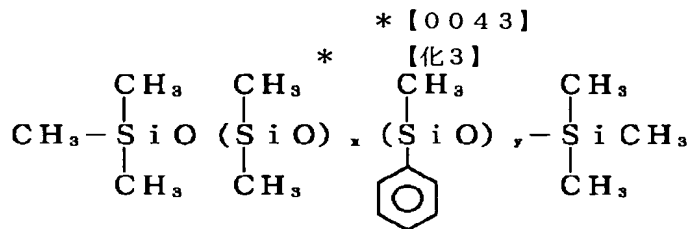
【0042】

【化2】



で表わされるメチルハイドロジェンポリシロキサンタイ

ブ、
一般式



で表わされるメチルフェニルポリシロキサンタイプ、などが使用できる。さらに必要に応じて、アルキル変性、アミノ変性、エポキシ変性、エポキシ・ポリエーテル変性、カルボキシル変性、メルカプト変性、アルコール変性、フッ素変性等を行ってもよい。

【0044】上記シリコンオイルは、25℃における粘度が50～1000センチストークスのものが好ましい。50センチストークス未満では揮発分が多く、処理効果が長続きしない。また1000センチストークスを超えると、水系中で均一処理が難しくなり処理効率が極端に悪化してしまう。

【0045】本発明に用いられるシリコンワニスも、25℃における粘度が50～1000センチストークスであれば何ら構わない。

【0046】本発明におけるシリコンオイル又はシリコンワニスの処理量は固型分比で、チタン100重量部に対して、1～40重量%、好ましくは2～30重量%が良い。

【0047】本発明の無機微粒子Aの処理剤として用いられる脂肪酸化合物としては、ステアリン酸化合物、オレイン酸化合物、パルミチン酸化合物などが使用できる。

【0048】本発明をより一層効果的にするためには水系中で処理した後さらに気相中で低粘性表面処理剤で粒子同士が合一しないよう表面処理をすることが有効である。これは、水系中の処理で残存する無機微粒子の官能基をカップリング剤で封止することが目的であったが、驚くべきことにその反応性は、一旦水系中で処理されているために、非常に高いことが見出せた。この理由としてはいまだ明確ではないが、あらかじめ水系中で有機処理してあるために処理剤の疎水基の部位と無機微粒子の親油基の部位とのなじみが良好で反応効率が高められるからであると推測される。従って、本発明においては、低粘性から高粘性まで非常に広い範囲で処理剤が選択でき、帯電能、流動性付与能の点で非常に有効である。

【0049】本発明において水系中で処理した無機微粒子を気相中で処理するのに用いられるシランカップリング剤は一般式

$R_m \text{ Si } Y_n$

R：アルコキシ基又は、塩素原子

m：1～3の整数

Y：アルキル基

ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基を含む炭化水素基

n：1～3の整数

で表わされるもので例えば代表的にはジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジビニルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン等を挙げることができる。

【0050】上記微粉体のシランカップリング剤処理は、微粉体を攪拌等によりクラウド状としたものに気化したシランカップリング剤を反応させる乾式処理することができる。シランカップリング剤は、微粉体100重量部に対し、1～20重量部、さらに好ましくは3～10重量部用いるのが良い。

【0051】本発明においては、無機微粒子Aの粒径をa μm、鉄粉との摩擦帯電量をx μc/g、無機微粒子Bの粒径をb μm、鉄粉との摩擦帯電量をy μc/gとしたとき

a ≥ b, x ≥ 0 ≥ y

であることが望ましい。その理由としては、本発明で用いるトナーのチャージアップが、前述の無機微粒子Aによって中和されるからである。

【0052】さらに、この無機微粒子Aを添加することにより、トナーの帯電の立ち上がりが促進され、初期から非常に安定した帯電特性が達成される。

【0053】この理由は、未だ明確ではないが、以下のように推察される。即ち、無機微粒子Aはキャリアの如き帯電付与部材とトナーの摺擦当初には、トナーよりもむしろ帯電付与部材側に強く引き付けられ帯電している。それ故、トナーの帯電の立ち上がりが促進される。一方、一旦立ち上がった後は、逆に帯電付与部材よりもトナーに強く引きつけられ、過度の帯電を中和する機能が働き、従って、本発明の構成のトナーは、帯電の立ち上がり及び飽和帯電量レベルが種々の環境で良好且つ安定に維持できるのである。

【0054】また、粒径は、無機微粒子がトナー内に埋め込まれても中和機能は働くが、流動性付与能は低下するので、中和機能を持たせる無機微粒子の粒径を大きくとり、無機微粒子Aの存在により、トナー粒子と帯電付

与部材との間に、適度な空隙を持たせ、無機微粒子Bがトナー内に埋め込まれるのを防止し長期にわたってトナーの流動性維持を達成できるのである。

【0055】本発明のトナーには、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。その際トナーの色調に影響を与えない無色又は淡色の荷電制御剤が好ましい。その際の負荷電制御剤としては例えばアルキル置換サリチル酸の金属錯体（例えばジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体又は亜鉛錯体）の如き有機金属錯体が挙げられる。負荷電制御剤をトナーに配合する場合には結着樹脂100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.5～8重量部添加するのが良い。

【0056】本発明のトナーと混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～10重量%、好ましくは3～9重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2重量%以下では画像濃度が低く実用不可となり、10重量%を越えるとカブリや機内飛散を増加せしめ、現像剤の耐用寿命を短める。

【0057】本発明に使用される着色剤としては、公知の染料、例えばフタロシアニンブルー、インダスレンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジンイエロー等広く使用することができる。その含有量としては、OHPフィルムの透過性に対し敏感に反映するよう結着樹脂100重量部に対して12重量部以下であり、好ましくは0.5～9重量部である。

【0058】本発明のトナーには必要に応じてトナーの特性を損ねない範囲で添加剤を混合しても良いが、そのような添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデンの如き滑剤、或いは定着助

*剤（例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなど）、有機樹脂粒子等の帯電助剤等がある。

【0059】本発明のトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機によって構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によって得る方法、或いは結着樹脂溶液中に着色剤等の材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、又は、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合した後、この乳化懸濁液を重合させることによりトナーを得る重合トナー製造法等それぞれの方法が応用できる。

【0060】本発明のトナーに使用する結着物質としては、従来電子写真用トナー結着樹脂として知られる各種の材料樹脂が用いられる。

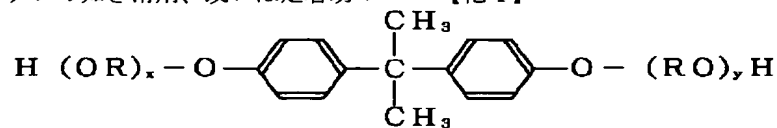
【0061】例えば、ポリスチレン、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・アクリル共重合体等のスチレン系共重合体、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリルフタレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン酸系樹脂等である。また、いずれの樹脂もその製造方法等は特に制約されるものではない。

【0062】これらの樹脂の中で、特に負帯電能の高いポリエステル系樹脂を用いた場合本発明の効果は絶大である。すなわち、ポリエステル系樹脂は、定着性に優れ、カラートナーに適している反面、負帯電能が強く帯電が過大になり易いが、本発明の構成にポリエステル樹脂を用いると弊害は改善され、優れたトナーが得られる。

【0063】特に、次式

【0064】

【化4】



（式中Rはエチレン又はプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、且つx+yの平均値は2～10である。）で代表されるビスフェノール誘導体もしくは置換体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸又はその酸無水物又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など）とを共縮重合したポリエステル樹脂がシャープな熔融特性を有するのでより好ましい。

【0065】本発明のトナーを、2成分現像剤として使用する場合、キャリア表面への被覆樹脂としては電気絶縁性樹脂を用いるが、トナー材料、キャリア芯材材料に

より適宜選択される。キャリア芯材表面との接着性を向上するためには、少なくともアクリル酸（又はそのエステル）単量体及びメタクリル酸（又はそのエステル）単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を含有することが必要である。特にトナー材料として、負帯電能の高いポリエステル樹脂粒子を用いた場合帯電を安定する目的でさらにスチレン系単量体との共重合体とすることが好ましく、スチレン系単量体の共重合重量比を5～70重量%とすることが好ましい。

【0066】本発明のトナーキャリア芯材の被覆樹脂用モノマーとしては、スチレン系モノマーとしては、例えばスチレンモノマー、クロロスチレンモノマー、α-メチルスチレンモノマー、スチレン-クロロスチレンモノ

11

マーなどがあり、アクリル系モノマーとしては、例えばアクリル酸エステルモノマー（アクリル酸メチルモノマー、アクリル酸エチルモノマー、アクリル酸ブチルモノマー、アクリル酸オクチルモノマー、アクリル酸フェニルモノマー、アクリル酸2エチルヘキシルモノマー）などがあり、メタクリル酸エステルモノマー（メタクリル酸メチルモノマー、メタクリル酸エチルモノマー、メタクリル酸ブチルモノマー、メタクリル酸フェニルモノマー）などがある。

【0067】本発明に使用されるキャリア芯材（磁性粒子）としては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びそれらの合金又は酸化物などが使用できる。また、その製造方法として特別な制約はない。好ましくは金属組成比が5～20：5～20：30～80（重量比）のフェライトキャリアを98重量%以上含有するものである。

【0068】以下に本発明の測定法について述べる。

（1）摩擦帯電量測定

測定法を図面を用いて詳述する。

* 20

$$\text{トナーの摩擦帯電量} (\mu\text{c/g}) = C \times V / (W_1 - W_2)$$

（但し、測定条件は23℃、60%RHとする。）また測定に用いるキャリアは250メッシュパス、350メッシュオンのキャリア粒子が70～90重量%有する本発明のコートフェライトキャリアを使用する。

（2）疎水化度測定

メタノール滴定試験は、疎水化された表面を有する無機微粒子の疎水化度を確認する実験的試験である。

【0071】供試無機微粒子0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加する。メタノールをビューレットから酸化チタンの全量が湿潤されるまで滴定する。この際フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点は無機微粒子の全量が液体中に懸濁されることによって観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノールおよび水の液状混合物中のメタノールの百分率として表わされる。

（3）無機微粒子の粒度測定方法

装置

測定装置としてコールターカウンターN4型及び分散用超音波発生機として（株）トミー精工UD-200型を使用する。

方法

微量の界面活性剤を加えた蒸留水30～50ml中に適量の試料を投入し、上記超音波発生機を用いて出力2～6で2～5分間程度分散させる。試料の分散した懸濁液をセルに移し、気泡が抜けるのを待って、あらかじめ測定温度を50℃に設定しておいた上記コールターカウンターにセットする。試料を定温にするため10～20分経過した後測定を開始し、体積平均粒度分布を求める。

【0072】

12

*【0069】図1はトナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。まず、底に500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアの重量比1：19の混合物、また外添剤の場合には、1：99の混合物を50～100ml容量のポリエチレン製のビンに入れ、約10～40秒間手で振盪し、該混合物（現像剤）約0.5～1.5gを入れ金属製のフタ4をする。この時の測定容器2全体の重量を秤り W_1 （g）とする。次に、吸引機1（測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁体）において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を250mmAqとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計9の電位をV（ボルト）とする。ここで8はコンデンサーであり容量をC（ μF ）とする。又、吸引後の測定容器全体の重量を秤り W_2 （g）とする。このトナーの摩擦帯電量（ $\mu\text{c/g}$ ）は下式の如く計算される。

【0070】

【実施例】以下に本発明の実施例について説明するが「%」及び「部」は全て「重量%」及び「重量部」を示す。

【0073】無機微粒子の合成例1

親水性酸化チタン微粒子を用い、水系中で攪拌混合しながら、処理剤として25℃における粘度が500センチストークスのジメチルポリシロキサンを固型分換算で酸化チタン微粒子の10%となるように添加混合し、乾燥、解砕して疎水化度40%の無機微粒子Iを得た。

粒径 0.05 μm , BET 90 m^2/g
帯電量 -2.0 $\mu\text{c/g}$

【0074】無機微粒子の合成例2

合成例1において、20%のステアリン酸ナトリウムで処理する以外は同様にして、疎水化度50%の無機微粒子IIを得た。

粒径 0.05 μm , BET 85 m^2/g
帯電量 +21 $\mu\text{c/g}$

【0075】無機微粒子の合成例3

$\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ で20%処理する以外は合成例1と同様にして、疎水化度50%の無機微粒子IIIを得た。

粒径 0.05 μm , BET 80 m^2/g
帯電量 -18.5 $\mu\text{c/g}$

【0076】無機微粒子の合成例4

500センチストークスのジメチルポリシロキサン30%で処理する以外は合成例1と同様にして、疎水化度70%の無機微粒子IVを得た。

粒径 0.06 μm , BET 80 m^2/g
帯電量 -35 $\mu\text{c/g}$

50

13

【0077】無機微粒子の合成例5

親水性アルミナ微粒子を用い、ステアリン酸アルミニウム10%で処理する以外は合成例1と同様にして疎水化度40%の無機微粒子Vを得た。

粒径 0.04 μm , BET 100 m^2/g
帯電量 +41 $\mu\text{c}/\text{g}$

【0078】無機微粒子の合成例6

粒径の大きい親水性酸化チタン微粒子を使用する以外は合成例1と同様にして疎水化度50%の無機微粒子VIを得た。

*10

トナーの製造例

プロポキシ化ビスフェノールとフマル酸を縮合	100部
して得られたポリエステル樹脂	
フタロシアニン顔料	4部
ジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯体	2部

上記化合物をヘンシェルミキサーにより十分予備混合を行い、2軸押出機で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約1~2mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して2~10 μm を選択し、着色剤含有樹脂粒子を得た。

【0081】上記着色剤含有樹脂粒子100部に無機微粒子Iを0.5部、無機微粒子IIを0.3部添加してシアントナーとした。

【0082】このシアントナー5部に対して、メチルメタクリレート75%、ブチルアクリレート25%からなる共重合体を重量平均粒径45 μm 、35 μm 以下4.2%、35~40 μm 9.5%、34 μm 以上0.2%の粒度分布を有するCu-Zn-Fe系フェライトキャリアに0.5%コーティングしたキャリアを総量100部になるように混合し、現像剤とした。

14

*粒径 0.4 μm , BET 12 m^2/g
帯電量 -5.6 $\mu\text{c}/\text{g}$

【0079】無機微粒子の合成例7

5000センチストークスのジメチルポリシロキサン30%で処理する以外は合成例1と同様にして、疎水化度85%の無機微粒子VIIを得た。

粒径 0.05 μm , BET 60 m^2/g
帯電量 -40 $\mu\text{c}/\text{g}$

【0080】実施例1

【0083】この現像剤を用いて市販の普通紙カラー複写機(カラーレーザーコピー500キヤノン製)にて現像コントラストを300Vに設定し、23℃/65%下で画出ししたところ、得られた画像は1.51と高く、カブリもない鮮明なものであった。以後さらに10,000枚のコピーを行ったが、その間の濃度変動は0.12と小さく、カブリ、鮮明さも初期と同等のものが得られた。

【0084】また20℃/10%下、30℃/80%下での画出し結果をまとめて表1に示す。

【0085】実施例2~4、比較例1~4

着色剤含有樹脂粒子に外添剤を変えて外添して実施例1同様に画出しした結果を表1及び表2に示す。

【0086】

【表1】

	無機微粒子 A	無機微粒子 B	画像濃度		
			20℃/10%	23℃/65%	30℃/80%
実施例 1	無機微粒子 II 0.3%	無機微粒子 I 0.5%	1.41~1.49	1.45~1.57	1.48~1.62
実施例 2	無機微粒子 II 0.3%	無機微粒子 III 0.5%	1.35~1.50	1.42~1.55	1.45~1.53
実施例 3	無機微粒子 V 0.3%	無機微粒子 I 0.5%	1.43~1.57	1.48~1.60	1.50~1.65
実施例 4	無機微粒子 V 0.3%	無機微粒子 IV 0.5%	1.40~1.53	1.42~1.52	1.45~1.55
比較例 1	無機微粒子 II 0.3%	親水性チタン 微粒子 0.5%	—	1.51~1.65	—
比較例 2	無機微粒子 II 0.3%	無機微粒子 VI 0.5%	—	1.45~1.60	—
比較例 3	無機微粒子 II 0.3%	無機微粒子 VII 0.5%	—	1.27~1.45	—
比較例 4	親水性アルミナ 微粒子 0.3%	無機微粒子 I 0.5%	—	1.52~1.70	—

【0087】

【表 2】

	放置特性	ベタ均一性	耐久特性
実施例 1	○	◎	◎
実施例 2	◎	◎	◎
実施例 3	○	◎	◎
実施例 4	◎	○	◎
比較例 1	△	△	△
比較例 2	○	△×	× (トナー飛散)
比較例 3	◎	△	△
比較例 4	△	○	△

【0088】

【発明の効果】以上のように、本発明のトナーを用いると、種々の環境において長期にわたって安定した画像濃度、高画質の画像を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】トナーの摩擦帯電量を測定する装置の概略図である。

【符号の説明】

1 吸引機

2 測定容器

3 導電性スクリーン

4 フタ

5 真空計

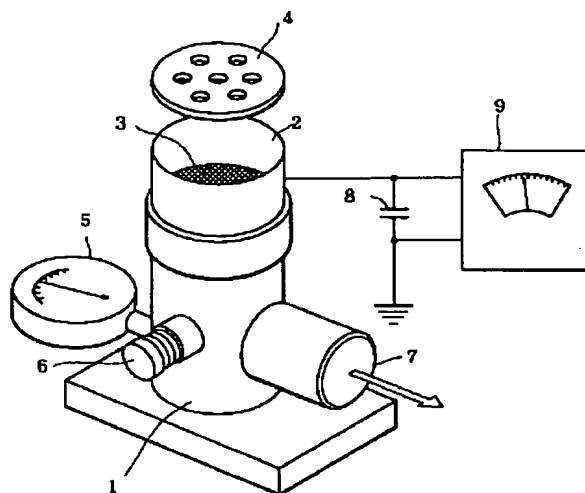
6 風量調節弁

7 吸引口

8 コンデンサー

9 電位計

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

庁内整理番号
7144-2H

F I

G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 8 1